

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-175079

⑤ Int. Cl. 4

C 09 D 5/38  
3/81  
5/00  
5/38

識別記号

P R F  
 P G F  
 1 0 1

庁内整理番号

6845-4 J  
7224-4 J

④③公開 昭和63年(1988)7月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑤ 発明の名称 水性塗料組成物

②特 願 昭62-7043

②出 願 昭62(1987)1月14日

⑦発 明 者 桑 島 輝 昭 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社  
内

⑦発 明 者 上 野 山 一 夫 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社  
内

⑫発 明 者 高 栄 正 樹 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社  
内

②発 明 者 村 本 壽 市 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社  
内

④出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号

⑦代理人 弁理士 青山 葆 外2名

明 細 書

## 1. 発明の名称

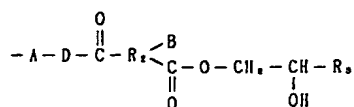
### 水性塗料組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. (A)酸性基を有するエチレン性モノマー、ヒドロキシル基を有するエチレン性モノマーおよびこれらと共重合し得る他のエチレン性モノマーを共重合させて得られた、酸価5~100、ヒドロキシル価20~100、溶解度パラメーター( $\delta_{sp}$ )9.0~13.0および数平均分子量3,000~50,000を有するビニル共重合体94~30重量部、

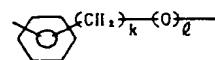
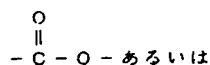
(B)(A)成分と反応する架橋成分 5 ~ 40 重量部、および

(C) 式



(式中R<sub>1</sub>は置換基を有していてもかまわない炭

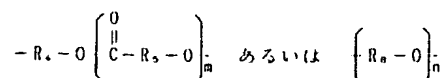
炭素数 5 ~ 10 の脂肪族炭化水素、炭素数 6 ~ 7 の脂環族炭化水素あるいは炭素数 6 ~ 13 の芳香族炭化水素; R は主鎖中にビニル基、アリル基、エーテル基、エステル基あるいはカルボニル基のいづれか 1 種、あるいはそれらの組合せを含んでいてもよく、また側鎖に置換基を有していてもかまわない炭素数 1 ~ 30 の脂肪族炭化水素; 炭素数 6 ~ 10 の脂環族炭化水素または炭素数 6 ~ 13 の芳香族炭化水素; A は



基

(但し  $k$  と  $l$  は互いに関係なく 0 か 1 を示す):

D は



の繰り返し単位;  $R_4$ はエチレンまたはプロピレン; $R_5$ は置換基を有していてもかまわない炭素数2～7のアルキレン; $R_6$ は置換基を有していてもかまわない炭素数2～5のアルキレン; $m$ および $n$ は夫々繰り返し単位数の平均値で、 $m$ は1～10、 $n$ は2～50を表し; $B$ は $-COOH$ または $-SO_3H$ で表される両親媒性を有する基を含み、大きさ0.01 $\mu$ ～10 $\mu$ の樹脂粒子1～60重量部、(但し、(A)、(B)および(C)の合計は100重量部である。)

を含有する水性塗料組成物。

2. 前記(A)のモノマー中、酸性基を有するエチレン性モノマーの酸性基の一部がスルホン酸基である第1項記載の水性塗料組成物。

3. 組成物が更にメタリック顔料を含む第1項記載の水性塗料組成物。

ものである。

ところが、特定の用途、例えばメタリック顔料を配合した水性塗料組成物の場合塗装後の粘度の回復が早過ぎ、メタリック顔料の充分な配向が確保されないうちに粘度が高くなり、硬化塗膜の外観が悪くなる。また、樹脂粒子を配合することにより、不揮発分が高くても塗装可能な粘度に調整できる。しかし、チクソトロピー性が大きいと流動性が悪くなるため、この効果が余り大きくない。

(発明の経過)

本発明者等は種々検討を重ねていくうちに、上記欠点は配合される樹脂粒子の本質的な性能に基づくことが解った。即ち、チクソトロピー性は樹脂粒子を添加することにより、塗料成分等が何らかの結びつきを形成して、粘度が上昇し、応力が付与されると、これが切断して粘度が低下するものと理解されるが、従来のものはこの結びつきが高すぎるために、粘度の上昇が早くなり過ぎるものと思われる。一方、この結びつきが全くない場合は逆に流動性が塗装後も高く、同様にメタリッ

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は水性塗料組成物、特に優れた塗膜外観および耐候性を有するメタリック顔料を含む水性塗料組成物に関する。

(従来技術およびその問題点)

塗料組成物中に溶媒に不溶性の微小な樹脂粒子を配合して組成物の流動性を改善することは知られている。特に、特開昭56-157358号公報には水性塗料中に特定の微小な樹脂粒子を配合して、顔料、就中メタリック顔料の配向を制御して、優れた金属光沢を有する塗膜を提供する方法が開示されている。

この塗料組成物中の樹脂粒子の作用は主としてチクソトロピー性である。チクソトロピー性は周知のように応力による物体の軟化現象のうち回復を伴うものをいうが、塗料組成物の場合塗装作業時には粘度が低下し、塗装後に粘度が回復することを要する。上記従来技術による樹脂粒子を配合した塗料組成物は基本的には上記要請を満足する

塗料の配向が乱れる。

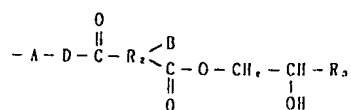
本発明者等は上記樹脂粒子として、特定のものを採用し、これを特定の樹脂組成物に配合すると、適度の粘度の変化がみられる塗料組成物が得られることを見出した。

(発明の構成)

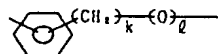
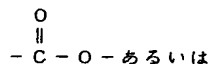
すなわち、本発明は(A)酸性基を有するエチレン性モノマー、ヒドロキシル基を有するエチレン性モノマーおよびこれらと共重合し得る他のエチレン性モノマーを共重合させて得られた、酸価5～100、ヒドロキシル価20～100、溶解度パラメーター( $\delta_{sp}$ )9.0～13.0および数平均分子量3,000～5,000を有するビニル共重合体94～30重量部、

(B)(A)成分と反応する架橋成分5～40重量部、および

(C) 式



(式中R<sub>2</sub>は置換基を有していてもかまわない炭素数5～10の脂肪族炭化水素、炭素数6～7の脂環族炭化水素あるいは炭素数6～13の芳香族炭化水素;R<sub>3</sub>は主鎖中にビニル基、アリル基、エーテル基、エステル基あるいはカルボニル基のいずれか1種、あるいはそれらの組合せを含んでもよく、また側鎖に置換基を有していてもかまわない炭素数1～30の脂肪族炭化水素;炭素数6～10の脂環族炭化水素または炭素数6～13の芳香族炭化水素;Aは



基

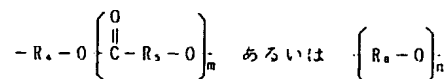
特に優れた外観を得る。従って、その場合を中心として記載するが、もちろんウエット・オン・ウエット方式以外でも使用できる。ウエット・オン・ウエット方式の場合、水性メタリック塗料を塗装後、クリアー塗装した場合に、水性メタリック塗料塗膜がクリアー塗料により再分散、再溶解もしくは凝集しないことが重要である。本発明によれば、溶解度パラメーターの差の選択および水性メタリック塗料への樹脂粒子の添加により、再分散・再溶解もしくは凝集を有効に防止できる。

本発明に用いる水性塗料組成物の調製に用いられる共重合体を構成するモノマー種は酸性基を有するエチレン性モノマー、ヒドロキシ基を有するエチレン性モノマーおよびこれらと共重合し得る他のエチレン性モノマーである。

酸性基を有するエチレン性モノマーの酸性基としてはカルボキシル基、スルホン酸基等が挙げられる。カルボキシル基を有するエチレン性モノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、

(但しkとlは互いに関係なく0か1を示す);

Dは



の繰り返し単位;R<sub>4</sub>はエチレンまたはプロピレン;R<sub>5</sub>は置換基を有していてもかまわない炭素数2～7のアルキレン;R<sub>6</sub>は置換基を有していてもかまわない炭素数2～5のアルキレン;mおよびnは夫々繰り返し単位数の平均値で、mは1～10、nは2～50を表し;Bは-COOHまたは-SO<sub>3</sub>Hで表される両親媒性を有する基を含み、大きさ0.01μ～10μの樹脂粒子1～60重量部、(但し、(A)、(B)および(C)の合計は100重量部である。)

を有する水性塗料組成物を提供する。

本発明の水性塗料組成物はウエット・オン・ウエット方式で水性塗料、特に水性メタリック塗料に次いで熱硬化性クリアー塗料を塗装する場合に、

イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。スルホン酸基を有するエチレン性モノマーの例としては1-ブチルアクリルアミドスルホン酸等が挙げられる。酸性基を有するエチレン性モノマーの酸性基の一部はスルホン酸基であるのが好ましい。スルホン酸基は硬化促進効果がある。

ヒドロキシ基を有するエチレン性モノマーの例としては、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、N-メチロールアクリルアミド、アリルアルコール等が挙げられる。

他のエチレン性モノマーの例としてはアクリル酸アルキルエステル(アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、

アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ラウリルなど)、メタクリル酸アルキルエステル(メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸1-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシルなど)、脂肪酸とオキシラン構造を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマーとの付加反応物(例:ステアリン酸とグリシジルメタクリレートの付加反応物)、C<sub>6</sub>以上のアルキル基を含むオキシラン化合物とアクリル酸またはメタクリル酸との付加反応物(例:日本特許第583185号、同第609322号)、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ter1-ブチルスチレン、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、イタコン酸エステル(イタコン酸ジメチルなど)、マレイン酸エステル(マ

レイン酸ジメチルなど)、フマル酸エステル(フマル酸ジメチルなど)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。

上記3種のモノマーを通常の方法で重合することにより共重合体を得られる。例えば、モノマー配合物を公知の重合触媒と混合し、重合可能な温度に加熱した溶剤を含む反応容器中へ滴加、熟成することにより共重合体を得ることができる。この共重合体の中で水性塗料組成物には溶解度パラメーター( $\delta_{sp}$ )9.0~13.0で数平均分子量3000~50,000を有する共重合体(A)が好ましい。共重合体(A)において、溶解度パラメーターが9.0未満であるとクリヤー塗装時に凝集もしくはクリヤー塗料のハジキが起こり易く、仕上がり外観が悪くなる。13.0以上であると塗装時の微粒化および塗着時のハジキが起こり仕上がり外観が悪くなる。なお、上記溶解度パラメーター( $\delta_{sp}$ )はK. W. S U H、J. M. C O R B E T T: J o u r n a l o f A p p l i e d P o l y m e r S c i e n c e、12、2359(68)の式:

$$\delta_{sp} = (\sqrt{V_{ml}} \cdot \delta_{al} + \sqrt{V_{mh}} \cdot \delta_{mh}) / (\sqrt{V_{ml}} + \sqrt{V_{mh}})$$

(ml: 低Sp溶剤、mh: 高Sp溶剤、 $\delta$ : 溶解度パラメーター、V: 濁点における分子容)によって求めることができる。数平均分子量が3,000以下の場合、硬化焼き付け工程初期で、粘度の低下が起こり、クリヤー層との界面が乱れ、仕上がり外観が低下する。また、50,000以上になると、スプレー塗装時の微粒化が悪く、また平滑性が悪くなり仕上がり外観が劣化する。

得られた共重合体(A)の酸価は5~100が好ましく、ヒドロキシル価は20~100が好ましい。この酸価およびヒドロキシル価を提供するものは前述の共重合体の酸性基およびヒドロキシル基によるところが大きく、共重合体合成のためのモノマーはこの樹脂組成物の酸価およびヒドロキシル価を上記範囲内に入るような量で用いられる。酸価が5以下の場合は水分散安定性が悪く、100を越えると水溶解性が悪く、塗膜の耐水性が低下する。ヒドロキシル価が20未満であると塗膜の架橋密度が低く、その耐水性が悪くなる。10

0を越えると塗膜が暴露により加水分解を受けた場合に親水性基の増加が速く、その耐水性が不良となる。

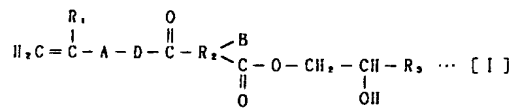
上記共重合体樹脂の水溶性は常法に従って、カルボキシル基の如き酸性基を塩基性物質、例えばモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、モルホリン、メチルモルホリン、ピペラジン、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等で中和することにより行なわれる。

本発明において、塗料組成物中には上記共重合体(A)94~30重量部、架橋成分(B)5~40重量部および樹脂粒子(C)1~60重量部の割合(合計100部)となるように配合することによ

て得られる。架橋成分(B)が5重量部未満であると皮膜の架橋密度が上がらず、40部を越えると塗膜が加水分解されやすくなり、塗膜の仕上がり外観も落ちる。架橋成分(B)の例としては、ブロック化ポリイソシアネート、アルコキシ化メラミンホルムアルデヒド縮合物(メラミンホルムアルデヒドまたはバラホルムアルデヒドとの縮合物のアルコキシ化物であり、例えばメトキシメチロールメラミン、イソブトキシ化メチロールメラミン、n-ブトキシ化メチロールメラミン)等があげられ、これらの少なくとも1種を使用する。

本発明に用いる樹脂粒子は、

(a) 式



(式中R<sub>1</sub>は水素またはメチル基;R<sub>2</sub>は置換基を有していてもかまわない炭素数5~10の脂肪族炭化水素、炭素数6~7の脂環族炭化水素あるいは

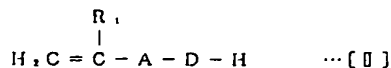
R<sub>3</sub>は置換基を有していてもかまわない炭素数2~7のアルキレン;R<sub>4</sub>は置換基を有していてもかまわない炭素数2~5のアルキレン;mおよびnは夫々繰り返し単位数の平均値で、mは1~10、nは2~50を表し;Bは-COOHまたは-SO<sub>3</sub>H)で表される両親媒性を有する反応性ビニル単量体3~50重量%と、

(b) 少なくとも1種のα,β-エチレン性不飽和化合物97~50重量%とを

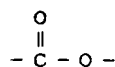
水性媒体中で乳化重合せしめることにより容易、且つ有利に製造される。

本発明で使用する上記[1]式で表される両親媒性を有する反応性ビニル単量体は、

式

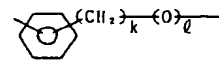
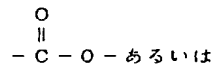


(式中R<sub>1</sub>は水素またはメチル基;Aは



あるいは

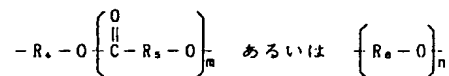
炭素数6~13の芳香族炭化水素;R<sub>2</sub>は主鎖中にビニル基、アリル基、エーテル基、エステル基あるいはカルボニル基のいずれか1種、あるいはそれらの組合せを含んでいてもよく、また側鎖に置換基を有していてもかまわない炭素数1~30の脂肪族炭化水素;炭素数6~10の脂環族炭化水素または炭素数6~13の芳香族炭化水素;Aは



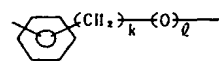
基

(但しkとlは互いに関係なく0か1を示す);

Dは



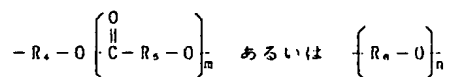
の繰り返し単位;R<sub>4</sub>はエチレンまたはプロピレン



基

(但しkとlは互いに関係なく0か1を示す);

Dは

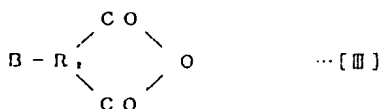


の繰り返し単位;R<sub>4</sub>はエチレンまたはプロピレン

R<sub>5</sub>は置換基を有していてもかまわない炭素数2~7のアルキレン;R<sub>6</sub>は置換基を有していてもかまわない炭素数2~5のアルキレン;mおよびnは夫々繰り返し単位数の平均値で、mは1~10、nは2~50を表す)

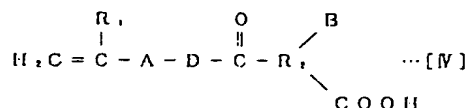
で示される末端ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートと

式

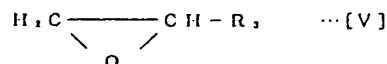


(式中R<sub>1</sub>は置換基を有していてもかまわない炭素数5～10の脂肪族炭化水素、炭素数6～7の脂環族炭化水素、炭素数6～13の芳香族炭化水素；R<sub>2</sub>はCOOH基またはSO<sub>3</sub>H基を表す)

で及される酸無水物とを反応させ、式



(式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、A、B、Dは夫々前述した通り)  
で表される化合物を得、これに式



(式中R<sub>1</sub>は主鎖中にビニル基、アリル基、エーテル基、エステル基あるいはカルボニル基のいずれか1種あるいはそれらの組み合わせを含んでいてもよく、また側鎖に置換基を有していてもかまわ

重合させる $\alpha, \beta$ -エチレン性不飽和化合物としては、通常ビニル樹脂の製造に使用せられる型の任意の $\alpha, \beta$ -エチレン性不飽和化合物が好適に使用される。また、ここで得られる樹脂粒子は、水性エマルジョンとしてもしくは、水を蒸発させた任意の溶剤に分散したもの、又粉末状態のどのような状態でも使用できる。

木発明に用いる樹脂粒子は上記の如く、特殊な側鎖をもち、両親媒性の性質をもつ。したがって、水溶性樹脂との相溶性が良好で、両液の混合物の粘性は比較的ニュートニアン性の性質を示す。この為、高不揮発分下においても良好な流動性を保つ為、塗装時の不揮発分が高くなる。また、塗着時、適度な流動性をもっている為、高粘度であっても充分アルミニウム等のリン片状顔料が配列する事ができる。更に、この粘性の為、表面が平滑な塗膜が得られる。

水性塗料組成物を得るには上記成分の他に必要に応じて各種溶剤、顔料、染料等の着色剤、充填剤、表面調整剤(例えば、シリコン系、アクリル

ない炭素数 1 ～ 30 の脂肪族炭化水素、炭素数 6 ～ 10 の脂環族炭化水素または炭素数 6 ～ 13 の芳香族炭化水素)

で表されるエポキシ化合物を反応させることにより好都合に製造される。

反応性ビニル単量体〔I〕は $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和結合により付加重合に直接関与することができ、且つ両親媒性で界面活性機能を有し、内部乳化剤として作用することが知られている(特願昭61-285708、および同61-285709号)。従ってかかる単量体およびビニル樹脂粒子の製法の詳細に関しては同特許出願明細書を参照されたい。

本発明にあっては上記両親媒性を有する重合反応性ビニル単量体〔１〕３～５０重量％と他の少なくとも１種の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物９７～５０重量％とが、外部乳化剤の添加なしで水性媒体中常法により乳化重合し、本発明にかかるビニル樹脂微粒子を含むエマルジョンが得られる。

兩親媒性を有する重合反応性ビニル単量体と共

樹脂系)などを含んでもよい。着色剤としては公知の顔料染料類の任意のものが使用でき、例えば通常塗料用として用いられている金属酸化物、金属水酸化物、金属粉末、金属硫化物、硫酸塩、炭酸塩、クロム酸鉛等の塩類、カーボンブラック、有機顔料および有機染料が用いられる。本発明の組成物はメタリック顔料を配合するのが好適である。メタリック塗料に使用する顔料としては市販の水分散性アルミニウムペーストまたは通常のアルミニウムペースト等が挙げられる。具体例としては、旭化成社からの市販のAW-500等またはマイカ顔料ではメルク社から市販のIridodinシリーズ等が挙げられる。メタリック顔料は界面活性剤と混合して塗料中に導入される。

以上の配合を有する水性塗料組成物を使用して、  
ツークートワンベーク法にて塗膜を形成するには、  
通常の技術が採用されてよい。例えば、各塗料を  
所定粘度に希釈し、本発明水性塗料組成物を膜厚  
約 20 ミクロンになるようにスプレー塗装し、約  
3 ～ 10 分間のセッティング後にクリアー塗料を

膜厚20~60ミクロンになるようにスプレー塗装し、3~10分のセッティング後に所定温度で所定時間焼き付けばよい。この場合、クリアー塗料は公知のものでよい。

このようにして得られる塗膜は従来公知のツーコートワンベーク塗装系の塗膜に比較して、良好な塗膜外観と特に露露耐候性において優れた性能を有する。

#### (発明の効果)

本発明の水溶性塗料組成物は塗装前と塗装後の粘度変化が特にメタリック顔料の配向に極めて良く適応し、優れた光沢の外観を有するメタリック塗膜が得られる。本発明の水溶性塗料組成物は前述のようにニュートニアン的な物性の変化を示し、メタリック顔料を含まない塗料として用いた場合でも、優れた用途が考えられる。この水溶性塗料組成物はクリアー塗装なしに1コートで使用してもよい。

#### (実施例)

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明す

て反応を行った。

反応組成物は酸価52、粘度400cp(25℃)であった。反応組成物の酸価測定から反応率を求めたところ、95%であった。

#### 参考例2(式[1]の化合物の合成)

参考例1と同様の反応装置の中に84部のメチルシクロヘキサントリカルボン酸無水物、160部のブレンマーPP-1000(プロピレンオキシドとメタクリ酸の5.5:1モル付加物、日本油脂製)および全仕込量に対して500ppmのヒドロキノンモノメチルエーテルを一括して仕込んだ。ついで、空気を導入しながら内温175℃で30分間攪拌することによって反応を行った。反応終了後、生成物を熱時濾過し、少量の未反応物を除去した。この合成中間体[B]は酸価186の半固形状物質(25℃)であった。

次に上記の合成法によって得られた合成中間体[B]に120部のSA-13G(出光石油製)を仕込んだ後、空気を導入管より吸い込みながら、内部温度150℃で40分間攪拌することによって

る。実施例中%は重量%、比率は重量比率を意味する。

#### 参考例1(式[1]の化合物の製造)

攪拌機、ジムロート、温度計および空気導入管を取り付けた1ℓのガラス製反応フラスコの中に77部の無水トリメリット酸、300部のブラクセルDM-5(ε-カプロラクトンと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの5:1モル付加物、グイセル化学製)および全仕込量に対して500ppmのヒドロキノンモノメチルエーテルを仕込んだ。ついで空気を導入管より吸い込みながら内部温度165℃で30分間攪拌することによって反応を行った。反応終了後、生成物を熱時濾過し、少量の未反応物を除去した。この合成中間体[A]は酸価125の半固形物質(25℃)であった。

次に上記の合成法によって得られた合成中間体[A]に100部のカージュラーE-10(パーサティック酸グリシジルエステル:シェル化学製)を仕込んだ後、空気を導入管より吸い込みながら、内部温度150℃で40分間攪拌することによ

って反応を行った。

反応組成物は酸価67、粘度300cp(25℃)であった。反応組成物の酸価測定から反応率を求めたところ、94%であった。

#### 製造例1(樹脂粒子の製造)

攪拌機、ジムロート、温度計および窒素導入管を取り付けた1ℓのガラス製反応フラスコの中に予めイオン交換水280部を仕込んだ後、参考例1で合成された反応性単量体のジメチルエタノールアミン100%中和物13部、メチルメタクリレート18部、n-ブチルアクリレート18部、エチレングリコールジメタクリレート16部およびスチレン35部を混合したものを滴下ロートを用いてフラスコ内温80℃にて2時間攪拌しながら滴下した。また、開始剤は4,4'-アゾビス-4-シアノバレリク酸1部をアルカリ中和した後、イオン交換水20部に溶解したものを上記の混合単量体とは別に同時滴下することによってエマルジョン重合を行った。

反応生成物は固形分濃度25重量%、架橋度0.

8 mmol/g、乾燥樹脂比重1.12であった。またレーザー光散乱法によって測定されたエマルジョン粒子直径は0.026  $\mu$ であった。

#### 製造例2(樹脂粒子の製造)

製造例1と同様の反応装置の中に予めイオン交換水280部を仕込んだ後、参考例2で合成された反応性単量体のジメチルエタノールアミン100%中和物25部、メチルメタクリレート16部、*n*-ブチルアクリレート16部、NKエステルNPG(ネオペンチルグリコールジメタクリレート、新中村化学製)13部およびスチレン30部を混合したものを滴下ロートを用いてフラスコ内温80℃にて2時間撹拌しながら滴下した。また、開始剤は4,4'-アゾビス-4-シアノバレリク酸1部をアルカリ中和した後、イオン交換水20部に溶解したものを上記の混合単量体とは別に滴下することによってエマルジョン重合を行った。

反応生成物は固形分濃度25重量%、架橋度0.5 mmol/g、乾燥樹脂比重1.05であった。またレーザー光散乱法によって測定されたエマルシ

ョン粒子直径は0.018  $\mu$ であった。

#### 製造例3~5(樹脂ワニスの調製)

撹拌機、温度調節器、冷却管を備えた1ℓの反応容器にエチレングリコールモノブチルエーテル76部を仕込み、さらにスチレン45部、メチルメタクリレート63部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート48部、*n*-ブチルアクリレート117部、メタクリル酸27部、ラウリルメルカプタン3部、アゾビスイソブチロニトリル3部からなるモノマー溶液61部を添加して撹拌下温度を120℃にした。上記モノマー溶液245部を3時間で滴下した後、1時間撹拌を継続した。さらにジメチルエタノールアミン28部と脱イオン水200部を添加して、揮発分50%、樹脂の数平均分子量6,000のアクリル樹脂ワニスを得た。この樹脂の特性はOH価70、酸価58、Sp値11.3であった。

上記合成条件と同様に、下記表-1に示すモノマー配合によって種々の樹脂ワニスを合成した。

#### 実施例1~6

##### <メタリック塗料の調製>

上記樹脂ワニスに製造例1~2で得た樹脂粒子分散液、アルミニウム顔料(東洋アルミ社製「アルベースト60-760」)を撹拌混合したものを脱イオン水で希釈し、No. 4 フォードカップで25~30秒(20℃)になるまで希釈しメタリック塗料とした。

架橋剤はメトキシ化メチロールメラミン(三井東圧社製「サイメル303」)および*n*-ブトキシ化メチロールメラミン(三井東圧社製「ユーバン120」)を架橋剤として使用した。その組み合わせと配合量を以下の表-2に示す。

製造例	モノマー配合						中和率	溶媒	特性			
	EMA <sup>a</sup>	MAA <sup>b</sup>	HEMA <sup>c</sup>	MAA <sup>d</sup>	AMTS <sup>e</sup>	AIHD <sup>f</sup>			OH価	酸価	Sp	Mn
4	-	50.0	39.2	9.3	1.5	0.5	100	DMAc <sup>g</sup>	40	10	10.0	8000
5	35.1	41.0	-	11.6	12.3	2.0	100	エチルセロソルブ	50	80	11.5	8000

- <sup>a</sup> 2-エチルヘキシルアクリレート  
<sup>b</sup> メチルメタクリレート  
<sup>c</sup> ラウリルメタクリレート  
<sup>d</sup> 2-ヒドロキシエチルメタクリレート  
<sup>e</sup> メタクリル酸  
<sup>f</sup> 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸  
<sup>g</sup> アゾビスイソブチロニトリル  
<sup>h</sup> ジメチルエタノールアミン  
<sup>i</sup> ブチルグリコール



表-2

実施例	水性ワニス	樹脂粒子		アルミニウム顔料 ベースとの配合量(部)	架橋剤	
	製造例 配合量(部)	製造例	配合量(部)		サイメル	ユーバン
1	3	140	1	80	15	30
2	3	140	1	120	15	30
3	3	140	2	80	15	30
4	4	140	2	80	15	30
5	4	140	1	80	15	30
6	5	140	1	120	15	30

次いで、ステンレス容器に下記各組成の材料を秤量し、実験用攪拌器で攪拌して、各製造例の塗料を調製した。

上記のワニス	100部
ユーバン20SE-60	36部
モダフロー(モンサント社製)	0.5部

#### 製造例7

<溶剤型クリヤー塗料の調製>

製造例6と同様の装置を用いてキシレン57部、*n*-ブタノール6部を仕込み、次いで下記の組成の溶液

スチレン	30.0部
エチルヘキシルメタクリレート	45.2部
エチルヘキシルアクリレート	5.5部
2-ヒドロキシエチル メタクリレート	16.2部
メタクリル酸	3.1部
アゾビスイソブチロニトリル	4.0部

の内20部を加え、攪拌しながら加熱し、温度を上昇させた。還流させながら、上記混合溶液の残

#### 製造例6

<溶剤型クリヤー塗料の調製>

攪拌器、温度制御装置、還流冷却器を備えた装置を用いてキシレン70部、*n*-ブタノール20部を仕込み、次いで下記の組成の溶液

メタクリル酸	1.2部
スチレン	26.4部
メタクリル酸メチル	26.4部
アクリル酸 <i>n</i> -ブチル	36.0部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	10.0部
アゾビスイソブチロニトリル	1.0部

の内20部を加え、攪拌しながら加熱し、温度を上昇させた。還流させながら上記混合溶液の残り81.0部を2時間で滴下し、次いでアゾビスイソブチロニトリル0.3部、キシレン10部からなる溶液を30分間で滴下した。反応溶液をさらに2時間攪拌還流させて反応を終了し、不揮発分50%、数平均分子量8,000のアクリル樹脂ワニスを得た。

Sp値は10.26、OH値は48であった。

り84部を2時間で滴下し、次いでアゾビスイソブチロニトリル0.5部、キシレン23部、*n*-ブタノール14部からなる溶液を20分間で滴下した。反応溶液をさらに2時間攪拌還流させて反応を終了し、不揮発分50%、数平均分子量3,400のアクリル樹脂ワニスを得た。Sp値は9.9、OH値は70であった。

次いで、ステンレス容器に下記各組成の材料を秤量し、実験用攪拌器で攪拌して、各製造例の塗料を調製した。

上記のワニス	100部
デスモジュールN-75	16.7部

#### 製造例8および9

<水性のクリヤー塗料の調製>

製造例3と同様に下記表-3に示すモノマー配合によって各種共重合体を構成した。

製造例	モノマー配合						中和率	溶媒	特性		
	EA	MA	SA	DEMA	TEMA	ATMB			OH値	酸価	Sp
8	—	65.8	—	11.8	16.2	6.1	5	DMEA	100	100	11.0
9	21.5	—	—	20	34.7	16.2	5	DMEA	100	100	10.7

表-3

n-ブチルアクリレート

たものを使用した。

#### 比較例 1

比較用樹脂粒子の製造

製造例 1 に用いたのと同様の反応容器に脱イオン水 700 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 10 部を秤取し、温度を 80℃にする。これに攪拌しながら過硫酸アンモニウム 4.5 部を添加し、さらにメチルメタクリレート 360 部、2-エチルヘキシルアクリレート 105 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 35 部、n-ドデシルメルカプタン 10 部から成るモノマー混合液を 2 時間かけて滴下する。滴下終了 15 分後に脱イオン水 50 部と過硫酸アンモニウム 0.5 部からなる水溶液を添加し、さらに 1 時間攪拌を継続して反応を終了する。得られた樹脂微粒子は不揮発分 40%、粒子径 0.19 μ、樹脂の分子量 8200 であった。

比較用水性ベース塗料 1 の作成

製造例 3 ワニス	140
上記樹脂粒子	50

得られた樹脂ワニスをヘキサメトキシメチロールメラミン(三井東圧社製「サイメル 303」)を架橋剤として使用し、その樹脂固形分比が 70/30 となるように配合し、脱イオン水を用いて No. 4 フォードカップで 30~35 秒(20℃)になるまで希釈し水性クリヤー塗料とした。

#### 実験例

中塗り鋼板に実施例 1~6 で調製したメタリック塗料、次いで製造例 6~9 で調製したクリヤー塗料を乾燥塗膜で前者 20 ミクロン、後者 30 ミクロンとなるように温度 23℃で、湿度 60% の環境下でエアースプレー塗装した。前者をインターバル 1 分間ツーステージで塗布し、その後 5 分間のインターバルをおいてワンステージで後者をウエットオンウエットで塗装し、7 分間セッティングした。次いで、塗装板を乾燥機で 150℃20 分間焼き付けし、試験板を作成した。外観および耐候性を評価した結果を表-4 に示す。なお、中塗り鋼板は脱脂化成処理を行なった磨き軟鋼板に自動車用電着塗料を中塗り塗料ラインで塗布し

サイメル 303 30

アルミニウムペースト 15

上記配合を攪拌混合して水性ベース塗料を作成した。

#### 比較例 2

比較用水性樹脂の製造

攪拌機、温度調節機、デカンターを備えた 2 リットルのガラス製反応容器にサフラワー油 420 部、ネオペンチルグリコール 254 部、トリメチロールエタン 6 部、無水フタル酸 120 部、無水トリメリット酸 240 部、キシレン 25 部を仕込み、攪拌しながら昇温する。反応温度 190℃から 210℃を保持し、ポリエステル化反応により生成する水を共沸で除去しながら、5 時間反応を継続して、酸価 56、OH 価 40、数平均分子量 1600、油長 40 のアルキド樹脂を得る。続いてエチレングリコールモノブチルエーテル 190 部とイソプロパノール 95 部で希釈し、ジメチルエタノールアミン 89 部で中和した後、脱イオン水 601 部を加えて不揮発分 50% の水性ワニスを得

る。

比較用水性ベース塗料2の作成

比較用水溶性樹脂ワニス 140

製造例1の樹脂粒子 80

サイメル303 30

アルミニウムペースト 15

上記配合を攪拌混合して水性ベース塗料を作成した。

得られた塗料を用いて上記実施例と同様に試験した。結果を表-4に示す。

表-4

試験板 No.	メタリック 塗料	クリアー 塗料	外観 <sup>1)</sup>	耐候性 <sup>2)</sup>
1	実施例1	製造例6	○	98
2	" 2	" 7	○	98
3	" 3	" 6	○	98
4	" 4	" 8	○	96
5	" 5	" 9	○	98
6	" 6	" 6	○	98
比較例1	比較例1	製造例8	×	87
比較例2	比較例2	製造例8	×	80

1) 目視判定 ○:良好、△:やや不良、×:不良

2) サンシャインウエザオメーター、

2000時間 60° 光沢保持率

特許出願人 日本ペイント株式会社

代理人 弁理士 青山 傑 ほか2名